

097 857865
531 Rec'd PCT/A 12 JUN 2001

DOCKET NO.: 206333 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: KITAYAMA Masahiro et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/06995

INTERNATIONAL FILING DATE: October 6, 2000

FOR: FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND ITS
MOLDINGS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

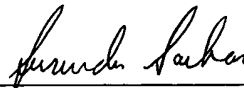
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	11-290484	13 October 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/06995. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JPC0/06995

06.10.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

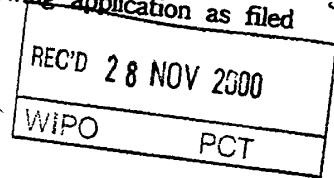
1999年10月13日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第290484号

出願人
Applicant(s):

出光石油化学株式会社



097857865

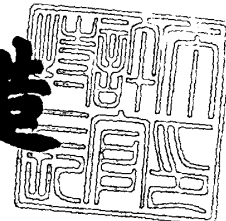
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092558

【書類名】 特許願

【整理番号】 N99-0185

【提出日】 平成11年10月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 69/00

【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 北山 雅博

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 磯崎 敏夫

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 野寺 明夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000183657

 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

 【代表者】 山本 侑

【代理人】

 【識別番号】 100081765

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 041472

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特平 1 1 - 2 9 0 4 8 4

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9201726

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート樹脂90～99.98重量%、(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂0.01～5重量%及び(C) ドリップ抑制剤0.01～5重量%〔ただし、重量%表示は、(A)、(B)、(C)の合計重量基準〕を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項2】 (A) ポリカーボネート樹脂97～99.96重量%、(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂0.02～1重量%及び(C) ドリップ抑制剤0.02～2重量%〔ただし、重量%表示は、(A)、(B)、(C)の合計重量基準〕を含有する請求項1記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 酸塩基がスルホン酸金属塩である請求項1または2記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 (C) ドリップ抑制剤が、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、およびフェノール系樹脂から選ばれた少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 (C) ドリップ抑制剤がフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンである請求項4記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる電気・電子機器のハウジングまたは部品である成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関し、詳しくは、ハロゲンを含まず、少量の添加剤の含有によってすぐれた難燃性を示すとともに、耐衝撃性、成形熱安定性、耐湿熱性、リサイクル性にすぐれ、さらに帯電防止性をも有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物および成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は、すぐれた耐衝撃特性、耐熱性、電気的特性、寸法安定性などにより、OA（オフィスオートメーション）機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器、自動車分野、建築分野など様々な分野において幅広く利用されている。ポリカーボネート樹脂はそれ自体自己消火性樹脂ではあるが、OA機器、情報・通信機器、電気・電子機器などにおいては、安全性のさらなる向上のために、難燃性のレベルの改善が求められている。

【0003】

ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上する方法として、ハロゲン化ビスフェノールA、ハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が難燃剤効率の点から酸化アンチモンなどの難燃助剤とともに用いられてきた。しかし、近年、安全性、廃棄・焼却時の環境への影響から、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化方法が市場より求められてきている。ノンハロゲン系難燃剤として、有機リン系難燃剤、特に有機リン酸エステル化合物を配合したポリカーボネート樹脂組成物は優れた難燃性を示すとともに、可塑剤としての作用もあり、多くの組成物が提案されている。

【0004】

ポリカーボネート樹脂をリン酸エステル化合物で難燃化するためには、リン酸エステル化合物を比較的多量に配合する必要がある。また、ポリカーボネート樹脂は成形温度が高く、溶融粘度も高いために、成形品の薄肉化、大型化に対応するために、ますます成形温度が高くなる傾向にある。このため、リン酸エステル化合物は一般的に難燃性には寄与するものの、成形加工時の金型付着、ガスの発生など、成形環境や成形品外観上必ずしも十分でない場合がある。また、成形品が加熱下に置かれたり、高温高湿度下に置かれた場合の、衝撃強度の低下、変色の発生などの問題点が指摘されている。さらに、近年の省資源化におけるリサイクル適性が熱安定性が不十分であることから困難であるなどの問題点を残している。

【0005】

これに対して、ポリカーボネート樹脂にシリコン化合物を配合することによって、燃焼時に有害なガスを発生することなく難燃性を付与することも知られて

いる。たとえば、(1) 特開平 10-139964 号公報には特定の構造や特定分子量を有するシリコン樹脂からなる難燃剤が開示されている。

【0006】

また、(2) 特開昭 51-45160 号公報、特開平 1-318069 号公報、特開平 6-306265 号公報、特開平 8-12868 号公報、特開平 8-295796 号公報、特公平 3-48947 号公報などにおいてもシリコン類を用いる難燃性ポリカーボネート樹脂が開示されている。しかしながら、前記の(1) 記載のものでは、難燃性のレベルはある程度すぐれたものである。また(2) 記載のものは、シリコン類は難燃剤としての単独使用ではなく、耐ドリップ性の改良を目的としての、例示化合物としての使用であつたり、他の難燃性添加剤としての、リン酸エステル化合物、第 2 族金属塩などの難燃剤を必須とするものである点において、(1) とは異なるものである。

【0007】

また、特開平 8-176425 号公報には、透明性を損なうことなく難燃性を改良するために、有機アルカリ金属塩、あるいは有機アルカリ土類金属塩、ポリオルガノシランなどを用いる方法が開示されている。しかしながら、難燃性は改良されるものの、耐衝撃性が低下する場合がある。

【0008】

さらに、特開平 11-172063 号公報には、(A) スルホン酸アルカリ金属塩などの酸塩基を有する芳香族ビニル系樹脂 99~1 重量部と (B) (A) 以外の熱可塑性樹脂 1~99 重量部からなる難燃性熱可塑性樹脂成形材料、および (A) と (B) からなる樹脂成分 100 重量部に対して、(C) 難燃剤 0.1~100 重量部配合した難燃性熱可塑性樹脂成形材料が開示されている。そして、① (A) が 90 重量部と (B) GPPS [ポリスチレン] 10 重量部からなる成形材料、② (A) 10 重量部、(B) PPE [ポリフェニレンエーテル] 80 重量部およそ (C) TPP [トリフェニルホスフェート] 10 重量部からなる成形材料が具体的に示されている。

【0009】

前記公報には、① (A) スルホン酸アルカリ金属塩などの酸塩基を有する芳

香族ビニル系樹脂の比率が 9 0 重量%と非常に大きい場合と、② 1 0 重量%と小さい場合には他の難燃剤との併用の場合が示されていることになる。すなわち、(A) を少量使用する場合には難燃性は得られないものである。したがって、比較例 1 から明らかなように、(A) 単独では成形体作製が不可能である。(A) スルホン酸アルカリ金属塩などの酸塩基を有する芳香族ビニル系樹脂を多量に使用しなければならない大きな問題点がある。したがって、得られた成形体は、自己消化性の難燃性は示すものの、他の熱可塑性樹脂の物性を大幅に悪化させる恐れがある。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状の下、ポリカーボネート樹脂のノンハロゲン化合物による難燃化において、すぐれた難燃性を有するとともに、ポリカーボネート樹脂が有する耐衝撃性、耐熱安定性、耐湿熱安定性を維持し、しかもリサイクル性にすぐれ、帯電防止性をも有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物およびこの組成物を用いた成形品の提供を目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的を達成するため、本発明者らは、難燃性ポリカーボネート樹脂の難燃化において、耐衝撃性、耐熱性、リサイクル性にすぐれた添加剤について鋭意検討した。その結果、酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂を少量用い、ドリップ抑制剤を併用することにより、すぐれた難燃性を有し、耐衝撃性、耐熱性、耐湿熱性、帯電防止性などにすぐれ、さらにはリサイクルによる再溶融成形においても物性低下、着色の少ない成形品が得られることを見だし、本発明を完成したものである。

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は、

(1) (A) ポリカーボネート樹脂 9 0 ~ 9 9 . 9 8 重量%、(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂 0 . 0 1 ~ 5 重量%及び (C) ドリップ抑制剤 0 . 0 1 ~ 5 重量%〔ただし、重量%表示は、(A)、(B)、(C) の合計重量基準〕を

含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(2) (A) ポリカーボネート樹脂 97～99.96 重量%、(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂 0.02～1 重量%及び (C) ドリップ抑制剤 0.02～2 重量%【ただし、重量%表示は、(A)、(B)、(C) の合計重量基準】を含有する (1) 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(3) 酸塩基がスルホン酸金属塩である (1) または (2) 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(4) (C) ドリップ抑制剤が、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、およびフェノール系樹脂から選ばれた少なくとも 1 種である (1)～(3) のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(5) (C) ドリップ抑制剤がフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンである (4) 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

(6) (1)～(5) のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物からなる電気・電子機器のハウジングまたは部品である成形品に関するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

(A) ポリカーボネート樹脂

ポリカーボネート樹脂 (PC) としては、特に制限はなく種々のものが挙げられる。通常、2 価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。すなわち、2 価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは熔融法、すなわち、2 価フェノールとホスゲンの反応、2 価フェノールとジフェニルカーボネートなどとのエステル交換反応により製造されたものを使用することができる。

【0014】

2 価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン [ビスフェノール A]、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、4, 4'-ジヒ

ドロキシジフェニル、ビス（４-ヒドロキシフェニル）シクロアルカン、ビス（４-ヒドロキシフェニル）オキシド、ビス（４-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（４-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４-ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（４-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（４-ヒドロキシフェニル）ケトンなどが挙げられる。

【0015】

特に好ましい２価フェノールとしては、ビス（ヒドロキシフェニル）アルカン系、特にビスフェノールＡを主原料としたものである。また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどであり、具体的にはホスゲン、２価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。この他、２価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの２価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

【0016】

なお、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、１，１，１-トリス（４-ヒドロキシフェニル）エタン、 α ， α' ， α'' -トリス（４-ヒドロキシフェニル）-１，３，５-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、トリメリット酸、イサチンビス（ o -クレゾール）などがある。また、分子量の調節のためには、フェノール、 p - t -ブチルフェノール、 p - t -オクチルフェノール、 p -クミルフェノールなどが用いられる。

【0017】

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部を有する共重合体、あるいはこの共重合体を含有するポリカーボネート樹脂であってもよい。また、テレフタル酸などの２官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂であってもよい。また、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。本発明において用いられる（Ａ）成分のポリカーボネート樹脂は、構

造中に実質的にハロゲンを含まないものが好ましい。また、機械的強度および成形性の点から、その粘度平均分子量は、10,000~100,000、好ましくは、11,000~40,000、特に12,000~30,000のものが好適である。

【0018】

(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂

本発明で用いる酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂とは、ビニル系熱可塑性樹脂の芳香環に酸塩基が置換された熱可塑性樹脂である。芳香族ビニル系樹脂としては、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂などの少なくともスチレン構造を有する熱可塑性樹脂を例示することができる。これらの中でもポリスチレン樹脂が好ましく用いられる。

【0019】

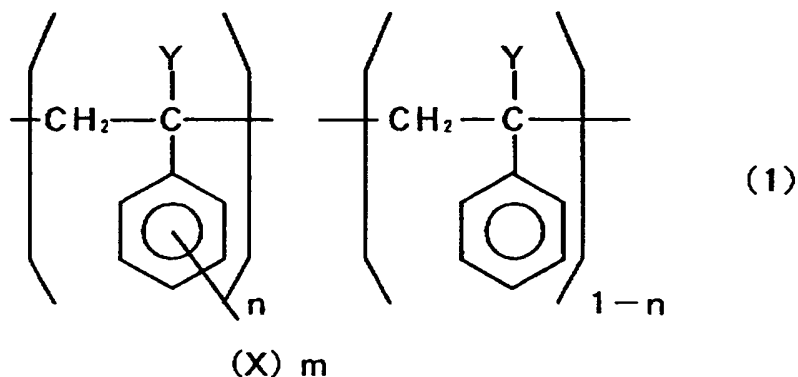
また、芳香環に置換される酸塩基としては、特に制限はなく、スルホン酸塩基、ホウ酸塩基、リン酸塩基などであり、これら酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類塩、アンモニウム塩などを例示できる。これらの酸塩基の置換比率は特に制限はなく、置換された芳香環と非置換芳香環とが共存していてもよい。

【0020】

つぎに、酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の好ましい場合について、以下に具体的に示す。下記式(1)は、酸塩基含有ポリスチレン樹脂を示す。

【0021】

【化1】



【0022】

(式中、Xは酸塩基であり、mは1～5を表し、Yは水素または炭素数1～10の炭化水素である。また、nはモル分率を表し、 $0 < n \leq 1$ である。)

ここでXの酸塩基としては、スルホン酸塩基、ホウ酸塩基、リン酸塩基などであり、これらの酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などである。ここで金属としては、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、錫などである。

【0023】

なお、Yは水素または炭素数10の炭化水素であり、好ましくは水素またはメチル基である。また、mは1～5であり、nは、 $0 < n \leq 1$ の関係である。すなわち、酸塩基(X)は、芳香環に対して、全置換したものであっても、部分置換したもの、あるいは無置換のものを含んだものであってもよい。本発明の難燃性の効果を得るためには、酸塩基の置換比率は、酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の含有量などを考慮して決定され、特に制限なく、一般的には10～100%置換のものが用いられる。

【0024】

なお、(B)成分の酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂は、上記の一般式(1)のポリスチレン樹脂に限定されるものではなく、前記したように、スチレン系単量体と共重合可能な他の単量体との共重合体であってもよい。ここで、酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の製造方法としては、①前記のスルホン酸基などを有する芳香族ビニル系単量体、またはこれらと共重合可能な他の単量体とを重合または共重合する方法。②芳香族ビニル系重合体、または芳香族ビニル系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体、あるいはこれらの混合重合体をスルホン化し、塩基性物質で中和する方法がある。

【0025】

たとえば、②の方法としては、ポリスチレン樹脂の1，2-ジクロロエタン溶液に濃硫酸と無水酢酸の混合液を加えて加熱し、数時間反応することにより、ポ

リスチレンスルホン酸化物を製造する。ついで、スルホン酸基と当モル量の水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムで中和することによりポリスチレンスルホン酸カリウム塩またはナトリウム塩を得ることができる。

【0026】

本発明で用いる、(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の重量平均分子量としては、1,000~300,000、好ましくは2,000~200,000程度である。なお、重量平均分子量は、GPC法で測定することができる。

【0027】

(C) ドリップ抑制剤

本発明で用いるドリップ抑制剤としては、ポリカーボネート樹脂の溶融滴下を抑制するものであれば特に制限なく用いることができる。たとえば、フッ素系樹脂、中でもフルオロオレフィン系樹脂が好ましく用いられる。ここで、フルオロオレフィン系樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む樹脂、共重合樹脂であり、たとえば、ジフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合樹脂である。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂であり、その平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000~10,000,000である。

【0028】

なお、ポリテトラフルオロエチレン樹脂のうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高いドリップ抑制性を付与することができる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン6-J (三井・デュポンフロロケミカル株式会社製)、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201 (ダイキン工業株式会社製)、CD076 (旭硝子フロロポリマーズ株式会社製) 等が挙げられる。

【0029】

また、上記タイプ 3 に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロン F 5（モンテフルオス株式会社製）、ポリフロン M P A、ポリフロン F A-100（ダイキン工業株式会社製）等が挙げられる。これらのポリテトラフルオロエチレン（P T F E）樹脂は、単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン（P T F E）樹脂は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、1 M P a の圧力下、温度 0 ～ 200℃、好ましくは 20 ～ 100℃で重合させることによって得られる。

【0030】

フルオロオレフィン樹脂以外のドリップ抑制剤としては、それ自体公知の化合物が用いられる。たとえば、シリコン系樹脂としては、ポリオルガノシロキサンであり、ポリジメチルシロキサン樹脂、ポリメチルフェニルシロキサン樹脂、ポリジフェニルシロキサン樹脂、ポリメチルエチルシロキサン樹脂、さらにはこれらの共重合体樹脂があげられる。また、シリコン系樹脂としては、分子構造の末端または側鎖が、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基などの有機基で置換された変性シリコン樹脂も好ましく用いられる。

【0031】

シリコン系樹脂の数平均分子量としては、200 以上、好ましくは 500 ～ 5,000,000 の範囲である。また、その形態としては、オイル状、ワニス状、ガム状、粉末状、ペリット状など任意である。

【0032】

また、他のドリップ抑制剤としてはフェノール系樹脂を例示できる。フェノール系樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、アルキルフェノールなどのフェノール類とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類を触媒の存在下に反応して得られる樹脂である。フェノール系樹脂としては、レゾール型、ノボラック型フェノール樹脂が用いられる。

【0033】

つぎに、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂における、各成分の含有量は、

(A) ポリカーボネート樹脂 90～99.98 重量%、好ましくは 97～99.96 重量%、(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂 0.01～5 重量%、好ましくは 0.02～2 重量%、より好ましくは 0.03～1 重量%及び (C) ドリップ抑制剤 0.01～5 重量%、好ましくは 0.02～2 重量%である。なお、ここで重量%表示は、(A)、(B)、(C) の合計重量基準に基づくものである。ここで、(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂は、前記したところの芳香環に対する酸塩基の置換比率なども考慮して、要求される難燃性のレベルに応じて含有量を選択決定することができる。

【0034】

ここで、(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂の含有量が 0.01 重量%未満であると難燃性、帯電防止性の改善効果が少なく、5 重量%を越えると成形品の外観が悪化するとともに、滞留熱安定性が低下する場合がある。したがって、総合的にすぐれた成形品を得るためには、0.03～1 重量%と少量の含有量とすることが望ましい。

【0035】

また、(C) ドリップ抑制剤の含有量が、0.02 重量%未満であると目的とする難燃性におけるドリップ抑制効果が十分でない場合があり、5 重量部を越えても、これに見合った効果の向上はなく、耐衝撃性、成形品外観に悪影響を与える場合がある。したがって、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度、たとえば、UL-94 の V-0、V-1、V-2 などにより、(B) 成分の含有量、他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定することができる。

【0036】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、成形品がさらなる難燃性を必要とする場合には、各種難燃剤を添加することもできる。ここで難燃剤としては特に制限はなく、有機リン系化合物、ハロゲン非含有リン系化合物、シリコーン系化合物、ハロゲン系化合物、チッ素系化合物、金属水酸化物、赤リン、酸化アンチモン、膨張性黒鉛など公知のものを、目的に応じて用いることができる。

【0037】

ハロゲン系化合物としては、テトラブロモビスフェノール A、ハロゲン化ポリ

カーボネート、ハロゲン化ポリカーボネート（共）重合体やこれらのオリゴマー、デカブロモジフェニルエーテル、（テトラブロモビスフェノール）エポキシオリゴマー、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化ポリオレフィンなどを例示できる。また、チッソ系化合物としては、メラミン、アルキル基または芳香族基置換メラミンなど、金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどを例示できる。

【0038】

しかしながら、ハロゲン系難燃剤は比較的難燃化効率はやいが、成形時の有害ガスの発生、金型腐食の恐れや成形品の焼却時に有害物質を排出する恐れがあり、環境汚染、安全性の観点からハロゲンを含まない難燃剤が好ましい。

【0039】

また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、必要により、他の熱可塑性樹脂、エラストマー、無機充填剤などを成形性、耐衝撃性、剛性、耐薬品性、難燃性をさらに向上させるために配合することができる。

【0040】

ここで、他の熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂と相溶性を有する樹脂、分散性を有する樹脂が用いられる。たとえば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ゴム変性ポリスチレン樹脂、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン樹脂などのポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリメタアクリレート系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、これらの共重合体などのポリオレフィン樹脂を例示できる。

【0041】

ここで、ポリスチレン系樹脂は、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂の溶融流動性、すなわち、成形性を向上するために配合することができる。ポリスチレン系樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどのモノビニル系芳香族単量体 20～100 重量%、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体 0～60 重量%、およびこれらと共重合可能なマレイミド、（メタ）アクリル酸メチルなどの他のビニル系単量体 0～50 重量%からなる単量

体または単量体混合物を重合して得られる重合体がある。これらの重合体としては、ポリスチレン（GPPS）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）などがある。

【0042】

また、スチレン系樹脂としてはゴム変性スチレン系樹脂が好ましく利用できる。このゴム変性スチレン系樹脂としては、好ましくは、少なくともスチレン系単量体がゴムにグラフト重合した耐衝撃性スチレン系樹脂である。ゴム変性スチレン系樹脂としては、たとえば、ポリブタジエンなどのゴムにスチレンが重合した耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ポリブタジエンにアクリロニトリルとスチレンとが重合したABS樹脂、ポリブタジエンにメタクリル酸メチルとスチレンが重合したMBS樹脂などがあり、ゴム変性スチレン系樹脂は、二種以上を併用することができるとともに、前記のゴム未変性であるスチレン系樹脂との混合物としても使用できる。

【0043】

ゴム変性スチレン系樹脂中のゴムの含有量は、例えば2～50重量%、好ましくは、5～30重量%、特に5～15重量%である。ゴムの割合が2重量%未満であると、耐衝撃性が不十分となり、また、50重量%を超えると熱安定性が低下したり、溶融流動性の低下、ゲルの発生、着色などの問題が生じる場合がある。上記ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、アクリレートおよび／またはメタクリレートを含有するゴム質重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンゴム（SBS）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエン・アクリルゴム、イソプレン・ゴム、イソプレン・スチレンゴム、イソプレン・アクリルゴム、エチレン・プロピレンゴム等が挙げられる。このうち、特に好ましいものはポリブタジエンである。ここで用いるポリブタジエンは、低シスポリブタジエン（例えば1,2-ビニル結合を1～30モル%、1,4-シス結合を30～42モル%含有するもの）、高シスポリブタジエン（例えば1,2-ビニル結合を20モル%以下、1,4-シス結合を78モル%以上含有するもの）のいずれを用いてもよく、また、これらの混合物であってもよい。

【0044】

次に、エラストマーとしては、ゴム変性ポリスチレン系樹脂で用いられる各種エラストマーをはじめ各種エラストマーを例示できる。なかでも、コア（芯）とシェル（殻）から構成される２層構造を有しており、コア部分は軟質なゴム状態であって、その表面のシェル部分は硬質な樹脂状態であり、エラストマー自体は粉末状（粒子状態）であるグラフトエラストマーを好ましく用いることができる。このコア／シェルタイプグラフトエラストマーは、ポリカーボネート樹脂と熔融ブレンドした後も、その粒子状態は、大部分がもとの形態を保っている。配合されたグラフトエラストマーの大部分がもとの形態を保っていることにより、均一に分散し表層剥離を起こさない効果が得られる。

【0045】

このコア／シェルタイプグラフトエラストマーとしては、種々なものを挙げる事ができる。市販のものとしては、例えばハイブレン B621（日本ゼオン株式会社製）、KM-330（ローム&ハース株式会社製）、メタブレン W529、メタブレン S2001、メタブレン C223、メタブレン B621（三菱レイヨン株式会社製）等が挙げられる。

【0046】

これらの中で、例えば、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレート、ジメチルシロキサンを主体とする単量体から得られるゴム状重合体の存在下に、ビニル系単量体の１種または２種以上を重合させて得られるものが挙げられる。ここで、アルキルアクリレートやアクリルメタクリレートとしては、炭素数 2～10 のアルキル基を有するものが好適である。具体的には、例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルメタクリレート等が挙げられる。これらのアルキルアクリレート類を主体とする単量体から得られるエラストマーとしては、アルキルアクリレート類 70 重量%以上と、これと共重合可能な他のビニル系単量体、例えばメチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等 30 重量%以下とを反応させて得られる重合体が挙げられる。なお、この場合、ジビニルベンゼン、エチレンジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性単量体を架橋剤として適宜添加して反応させてもよい。

【0047】

ゴム状重合体の存在下に反応させるビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上を組み合わせ用いてもよいし、また、他のビニル系重合体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物や、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物等と共重合させてもよい。この重合反応は、例えば塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの各種方法によって行うことができる。特に、乳化重合が好適である。

【0048】

このようにして得られるコア/シェルタイプグラフトエラストマーは、前記ゴム状重合体を20重量%以上含有していることが好ましい。このようなコア/シェルタイプグラフトエラストマーとしては、具体的には60~80重量%のn-ブチルアクリレートと、スチレン、メタクリル酸メチルとのグラフト共重合体などのMA S樹脂弾性体が挙げられる。また、ポリシロキサンゴム成分が5~95重量%とポリアクリル(メタ)アクリレートゴム成分95~5重量%とが、分離できないように相互に絡み合った構造を有する、平均粒子径が0.01~1 μ m程度の複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体が特に好ましい。この共重合体は、それぞれのゴム単独でのグラフト共重合体よりも耐衝撃改良効果が高い。この複合ゴム系グラフト共重合体は、市販品としての、三菱レーヨン株式会社製メタブレンS-2001などとして、入手できる。

【0049】

次に、無機充填剤としては、タルク、マイカ、カオリン、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維などをあげることができる。なかでも、板状であるタルク、マイカなどや、繊維状の充填剤が好ましい。タルクとしては、マグネシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを用いることができる。また、タルクなどの

無機充填剤の平均粒径は0.1～50 μ m、好ましくは、0.2～20 μ mである。これら無機充填剤、特にタルクを含有させることにより、剛性向上効果に加えて、難燃剤の配合量を減少させることができる場合がある。

【0050】

ここで、無機充填剤の含有量は、前記の(A)、(B)、(C)成分100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは、2～50重量部である。ここで、1重量部未満であると、目的とする剛性、難燃性改良効果が十分でない場合があり、100重量部を越えると、耐衝撃性、熔融流動性が低下する場合があり、成形品の厚み、樹脂流動長など、成形品の要求性状と成形性を考慮して適宜決定することができる。

【0051】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、成形性、耐衝撃性、外観改善、耐候性改善、剛性改善等の目的で、上記(A)、(B)、(C)からなる必須成分に、熱可塑性樹脂に常用されている添加剤成分を必要により含有することができる。例えば、フェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤、帯電防止剤、ポリアミドポリエーテルブロック共重合体(永久帯電防止性能付与)、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤(耐候剤)、可塑剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤(染料、顔料)等が挙げられる。任意成分の配合量は、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の特性が維持される範囲であれば特に制限はない。

【0052】

次に、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、前記の各成分(A)～(C)を上記割合で、さらに必要に応じて用いられる、各種任意成分を適当な割合で配合、混合、熔融混練することにより得られる。このときの配合および混練は、通常用いられている機器、例えばリボンブレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、コニーダ等を用いる方法で行うことができる。熔融混練の際の加熱温度は、通常240～300℃の範囲で適宜選択される。この溶

融混練成形としては、押出成形機、特にベント式の押出成形機の使用が好ましい。なお、ポリカーボネート樹脂以外の含有成分は、あらかじめ、ポリカーボネート樹脂あるいは他の熱可塑性樹脂と熔融混練、すなわちマスターバッチとして添加することもできる。

【0053】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、上記の熔融混練成形機、あるいは、得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、発泡成形法などにより各種成形品を製造することができる。しかし、上記熔融混練方法により、ペレット状の成形原料を製造し、ついで、このペレットを用いて、射出成形、射出圧縮成形による射出成形品の製造に特に好適に用いることができる。なお、射出成形方法としては、外観のヒケ防止のため、あるいは軽量化のためのガス注入成形を採用することもできる。

【0054】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物から得られる成形品、特に射出成形品としては、複写機、ファックス、テレビ、ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パソコン、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵庫、電子レンジなどの電気・電子機器のハウジングまたは部品、さらには、自動車部品など他の分野にも用いられる。

【0055】

【実施例】

本発明について実施例および比較例を示してより具体的に説明するが、これらに、何ら制限されるものではない。

【0056】

実施例 1～5 および比較例 1～5

第 1 表に示す組成（重量％）で各成分を配合し、ベント式二軸押出成形機（機種名：TEM35、東芝機械株式会社製）に供給し、280℃で熔融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス 1076（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）0.2

重量部およびアデカスタブC（旭電化工業株式会社製）0.1重量部をそれぞれ配合した。得られたペレットを、120℃で、12時間乾燥した後、成形温度270℃、金型温度80℃で射出成形して試験片、成形品を得た。得られた試験片を用いて性能を各種試験によって評価し、その結果を第1表に示した。

【0057】

なお、用いた成形材料、添加剤および性能評価方法を次に示す。

〔成形材料〕

（A）ポリカーボネート樹脂

- ・PC1：ポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量：27,000
- ・PC2：ポリカーボネート樹脂、粘度平均分子量：19,000

（B）ポリスチレンスルホン酸塩

- ・PSS-Na：ポリスチレンスルホン酸ナトリウム：重量平均分子量=20,000、スルホン化率：100%
- ・PSS-K：ポリスチレンスルホン酸カリウム：重量平均分子量=20,000、スルホン化率：30%

（C）ドリップ抑制剤

PTFE：ポリテトラフルオロエチレン（フィブリル形成性）：旭硝子フロロポリマース社製、CD076

（D）スルホン酸塩

KFBS：パーフルオロブタンスルホン酸カリウム

【0058】

〔性能評価方法〕

1. アイゾット衝撃強度

ASTM D256に準拠、23℃（肉厚：3.18mm）、単位：kJ/m²）

2. ウエルド強度

引張強度試験片（ウエルド試験用）成形金型を用いて、2点ゲートで成形しウエルドを有する試験片を成形し、この試験片の引張試験を行い測定した。

【0059】

3. 帯電圧半減期

試験片 (25×35×3 mm) に印加電圧 9 kV を 1 分間帯電させ、帯電圧に対して、放電中断後の電位が半分になる時間を測定した。

4. 成形品外観

射出成形機〔IS-45P：東芝機械株式会社製〕を用い、試験片 (80×40×3 mm) を、樹脂温度：320℃、金型温度：80℃の条件で成形し、5サイクル目の試験片を目視観察し、下記により評価した。

◎：良好、○：良好（若干ぶつあり）、△：ややぶつあり、×：悪（ぶつ多）

【0060】

5. 滞留熱安定性

前記4の成形において、射出シリンダー内に20分滞留後に試験片を成形し、滞留前の試験片との色調変化を測定した。測定はJIS H7103（黄変度試験方法）に準拠して、前後の試験片の色調L、a、bの測定から、色差（ΔE）を求めた。

6. リサイクル性

各組成物ペレット、成形品外観評価用に用いた成形機を用いて、成形温度：320℃、金型温度：80℃の条件でノートパソコンハウジング（A4タイプ）を射出成形した。この成形品を粉碎して、100%リサイクル原料として再度、同一条件で射出成形して試験用成形品を成形した。リサイクル成形品のアイソット衝撃強度を前記に準じて測定した。

【0061】

7. 耐高温高湿性

成形品を温度：70℃、湿度：90%の条件で1,000時間処理した。処理後のアイソット衝撃強度を前記に準じて測定した。

8. 難燃性

UL94 燃焼試験に準拠（試験片厚み：1.5 mm）、なお、V-2のNGはV-2に合格しないことを示す。

9. 酸素指数

JIS K7201に準拠して測定した。

【0062】

【表1】

第1表

組		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
成	A PC1	99.8			98.6	96.9	100	99.8	93.7	99.3	99.5
	PC2		99.3	99.0							
	B PSS-Na	0.1				3.0			6.0		0.5
	PSS-K		0.5	0.8	1.2						
評	D KFBS									0.5	
	C PTFE	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1		0.2	0.3	0.2	
	1. アイゾット衝撃強度 (kJ/m^2)	85	85	80	80	75	85	85	30	75	30
	2. ウエルド強度 (MPa)	75	75	75	70	65	80	75	40	75	40
価	3. 帯電圧半減期 (秒)	140	80	50	30	3	>600	>600	3	>600	60
	4. 成形品外観	◎	◎	◎	○	△	◎	◎	×	◎	◎
	5. 滞留熱安定性 (ΔE)	1	1	1	3	5	1	1	20	3	1
	6. リサイクル後アイゾット (kJ/m^2)	85	80	80	75	70	85	85	10	20	85
	7. 高温高温後アイゾット (kJ/m^2)	80	75	75	60	20	80	75	5	15	80
	8. 難燃性 [UL94] (厚み: 1.5mm)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2 NG	V-2 NG	V-2	V-0	V-2
	9. 難燃性 [酸素指数]	38	39	37	33	32	26	26	30	36	30

【0063】

第1表の結果から明らかなように、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物からの成形品は、優れた難燃性（V-0）を示すとともに、比較例4との対比から、（B）成分の選択によって、滞留耐熱性、リサイクル性、高温高湿下の安定性にすぐれていることが分かる。また、（B）成分の含有量が少量ですぐれた難燃性を示すことが分かる。

【0064】

【発明の効果】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、耐衝撃性を維持し、高い滞留安定性、リサイクル性、高温高湿安定性を有する。また、少量の添加剤ですぐれた難燃性を確保できるとともに、帯電防止性も付与できる。したがって、OA機器、情報機器、家庭電化機器などの電気・電子機器、自動車部品などその応用分野の拡大が期待される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリカーボネート樹脂の耐衝撃性、耐熱安定性、耐湿熱安定性を維持し、しかもリサイクル性、帯電防止性をも有するノンハロゲン系難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) ポリカーボネート樹脂 9 0 ~ 9 9 . 9 8 重量%、(B) 酸塩基含有芳香族ビニル系樹脂 0 . 0 1 ~ 5 重量%及び(C) ドリップ抑制剤 0 . 0 1 ~ 5 重量%〔ただし、重量%表示は、(A)、(B)、(C)の合計重量基準〕を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。ドリップ抑制剤としてはフイブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社
2. 変更年月日 2000年 6月30日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社